

A5

1/5/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008069065

WPI Acc No: 1989-334177/198946

XRAM Acc No: C89-148101

XRPX Acc No: N89-254197

Removing particulates from diesel exhaust gas - by combusting with
nitrogen dioxide on a filter

Patent Assignee: JOHNSON MATTHEY INC (JOHO)

Inventor: COOPER B J; JUNG H J; THOSS J E

Number of Countries: 018 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 341832	A	19891115				198946 B
NO 8901936	A	19891211				199004
DK 8902333	A	19891114				199005
US 4902487	A	19900220	US 88193529	A	19880513	199014
NO 173171	B	19930802	NO 891936	A	19890512	199336
DK 170361	B	19950814	DK 892333	A	19890512	199538
EP 341832	B1	19960110	EP 89303625	A	19890412	199607
DE 68925382	E	19960222	DE 625382	A	19890412	199613
			EP 89303625	A	19890412	
ES 2081301	T3	19960301	EP 89303625	A	19890412	199616
IE 71167	B	19970129	IE 891551	A	19890512	199715
JP 1318715	A	19891225	JP 89117174	A	19890510	200014
JP 3012249	B2	20000221	JP 89117174	A	19890510	200014

Priority Applications (No Type Date): US 88193529 A 19880513
Cited Patents: A3...9116; DE 3608635; FR 2549135; FR 2571429; GB 1014498;

No-SR.Pub; US 4372111; US 4451441; US 4759918

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 341832	A	E			
JP 3012249	B2	16	F01N-003/02		Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI Previous Publ. patent JP 1318715
US 4902487	A	12			
NO 173171	B		B01D-053/36		Previous Publ. patent NO 8901936
DK 170361	B		B01D-053/56		Previous Publ. patent DK 8902333
EP 341832	B1 E	15	F01N-003/02		
DE 68925382	E		F01N-003/02		Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE Based on patent EP 341832
ES 2081301	T3		F01N-003/02		Based on patent EP 341832
JP 1318715	A		F01N-003/02		
IE 71167	B		F01N-003/02		

Abstract (Basic): EP 341832 A

Exhaust gas is passed through a catalytic correction comprising a honeycomb monolith (1) carrying a catalyst for conversion of NO to NO2 and a filter (3) to remove particulates e.g. soot, for combustion on the filter with NO2 as oxidant. Cleaned gas is then discharged (5). Combustion temp. is e.g. 250-400 deg.C. Converter catalyst is pref. a Pt group metal. Opt. filter (3) can incorporate a base metal catalyst. USE/ADVANTAGE - Particulates are removed at low temps. Formation of H2SO4 and sulphate particulates is min. Back pressure on filter is reduced. NO is removed without increasing particulate deposits. (15pp Dwg.No.0/5)

Title Terms: REMOVE; PARTICLE; DIESEL; EXHAUST; GAS; COMBUST; NITROGEN; DI; OXIDE; FILTER

Derwent Class: E36; H06; J01; Q51; Q73

International Patent Class (Main): B01D-053/36; B01D-053/56; F01N-003/02

International Patent Class (Additional): B01D-046/00; B01D-053/34; B01D-053/94; F01N-003/10; F01N-003/28; F23C-009/00; F23G-007/06;

F23J-015/00

File Segment: CPI; EngPI

1/5/2 (Item 1 from file: 347)
DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03021115
METHOD AND DEVICE FOR REMOVING PARTICULATE OF DIESEL EXHAUST GAS

PUB. NO.: 01-318715 JP 1318715 A1
PUBLISHED: December 25, 1989 (19891225)
INVENTOR(s): BARI JIYON KUUPAA
FUYUN YONGU YUNGU
JIEEMUSU EDMANDO SOSU
APPLICANT(s): JOHNSON MATTHEY INC [198729] (A Non-Japanese Company or
Corporation), US (United States of America)
01-117174 [JP 89117174]
APPL. NO.: May 10, 1989 (19890510)
FILED: 7-193,529 [US 193529-1988], US (United States of America),
PRIORITY: May 13, 1988 (19880513)
INTL CLASS: [4] F01N-003/02; F01N-003/02
JAPIO CLASS: 21.2 (ENGINES & TURBINES, PRIME MOVERS -- Internal
Combustion); 32.1 (POLLUTION CONTROL -- Exhaust Disposal)
JAPIO KEYWORD: R037 (CHEMISTRY -- Exhaust Gas Denitration)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-318715

⑬ Int. Cl.

F 01 N 3/02

識別記号

3 2 1
3 0 1

庁内整理番号

Z-7910-3G
E-7910-3G

⑭ 公開 平成1年(1989)12月25日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ディーゼル排ガスの微粒子除去方法とその装置

⑯ 特 願 平1-117174

⑰ 出 願 平1(1989)5月10日

優先権主張 ⑱ 1988年5月13日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 193529

⑳ 発 明 者	バリー ジョン クー バー	アメリカ合衆国ペンシルバニア州 ラドナー, ガルフ ヒ ルズ ロード 265
㉑ 発 明 者	フュン ヨング ユン グ	アメリカ合衆国ペンシルバニア州 ウェイン, オウクブオ ード ロード 90
㉒ 発 明 者	ジェームス エドマン ド ソス	アメリカ合衆国ペンシルバニア州 ウェスト チェスタ ー, アップトン サークル 1261
㉓ 出 願 人	ジョンソン マセイ インコーポレーテッド	アメリカ合衆国ペンシルバニア州, マルバーン, マリン ロード 4
㉔ 代 理 人	弁理士 浅 村 皓	外3名

明 細 書

1. 発明の名称

ディーゼル排ガスの微粒子除去方法とその装置

2. 特許請求の範囲

- (1) ディーゼル排ガスが吐出前にフィルターに通され微粒子を除去し、フィルター上に留った微粒子が燃焼される方法にして、二酸化窒素 NO_2 含有ガスで微粒子を燃焼する段階を有することを特徴とするディーゼル排ガスの微粒子除去方法。
- (2) 二酸化窒素 NO_2 含有ガスが又水蒸気を含む特許請求の範囲第1項による方法。
- (3) 微粒子が400℃以下の温度で燃焼される特許請求の範囲第2項による方法。
- (4) 二酸化窒素 NO_2 含有ガスが、一酸化窒素 NO 含有のディーゼル排ガスを最初に触媒上に通し NO を NO_2 に転換させることにより得られる特許請求の範囲第3項による方法。
- (5) 触媒がプラチナ群金属よりなる特許請求の範囲第4項による方法。
- (6) 触媒がモノリシック型ハニカム体上のプラ

チナ群金属を有する特許請求の範囲第5項による方法。

- (7) フィルターが微粒子の燃焼を容易ならしめる触媒を有する特許請求の範囲第6項による方法。
- (8) フィルター触媒が白金よりなる特許請求の範囲第7項による方法。
- (9) フィルター触媒がランタンとセシウム及びバナジウム五硫化物の組合せよりなる特許請求の範囲第7項による方法。
- (10) ディーゼル排ガスの処理のための装置にして、ガス中の一酸化窒素 NO を NO_2 に転換させるための触媒を有するハニカム型モノリス体と、前記排ガスを前記領域に通し NO ガスを NO_2 ガスに転換させるための装置と、前記領域から NO_2 含有ガスを受けるため前記領域の下流側に位置せしめられる微粒子フィルター装置とを有するディーゼル排ガスの処理装置。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はディーゼル排ガスからの微粒子の除去

に対する改良に係わる。

〔従来技術と問題点〕

当該技術分野において、ディーゼルエンジンからの排ガスを空気中に放出する前にこれをフィルターに通しガス中の微粒子（すすその他炭素固形物）を除去するのが普通行われている。これは一般に、フィルター例えばステンレス鋼のワイヤメッシュを用いその上に覆った微粒子物の燃焼を促進する目的の触媒を設けて達成される。かかる燃焼は、フィルター上のすすその他微粒子の集積に起因するフィルターの目詰まりや好ましくない背圧の増加の防止のため望ましい。

先行技術によるフィルター装置には若干の欠点が存在している。例えば、現在市販されている装置の場合、普通ガス温度300℃又はそれ以下におけるディーゼル微粒子の有効燃焼という問題が存在している。ディーゼル排ガスの温度は500℃など高温であるが、一般にはかなり低温例えば300℃又はそれ以下であり、上述の如く普通のフィルター構成はかかる低温で微粒子物を燃焼する

のに特に有効なものではない。排ガス温度を300℃以上に上げ集積した微粒子の燃焼を促進させる装置が設けられるが、これは又別の問題を生起させている。更に、従来の構成の場合かなりの硫酸の生成という問題が伴っており、この硫酸は凝縮して好ましくない硫酸塩微粒子を形成するものである。

〔発明の目的及び構成〕

本発明の主目的はフィルター上に覆ったディーゼル微粒子の効率的燃焼及び除去を例えば225℃から300℃など低温下でも行える方法の提供にある。もう一つの目的は硫酸及び硫酸塩微粒子の生成を最小におさえることにある。その他の目的は以下の説明で明らかにされる。

一般に、本発明はフィルター上に覆った微粒子を NO_2 ガスに接触せしめ微粒子物を燃焼させフィルターから除くことを目的としている。この目的に資する NO_2 は、ディーゼル微粒子物の覆っているフィルターの方へ NO_2 が下手に送られる前に排ガス自身内で接触反応により生成され、

NO_2 オキシダントが、低温で集積微粒子物を効率的に燃焼させ普通フィルター上の微粒子集積による背圧を下げる働きをする。 NO_2 ガスを H_2O 蒸気に組合わせると特に効果的結果が得られるので H_2O 蒸気との組合わせ使用が特に有用性を示す。

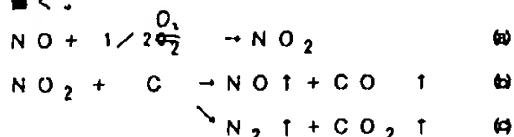
〔実施例〕

フィルター上の微粒子物の燃焼に用いる NO_2 オキシダントガスはさまざまな方法で接触反応的に生成される。然しながら、これはディーゼル排ガスを最初フィルターの上手に配した触媒コンバータに送ることにより行うのが好ましい。排ガスには普通かなりの量の NO 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 及び SO_2 ならびに未燃焼炭化水素及び炭素質の微粒子物が含まれる。然しながら、重要な成分は、本発明によればフィルター上の微粒子物の燃焼に要する NO_2 オキシダントに変えられる NO である。好適には、フィルターに送られるガス中の NO_2 の量は100ppmから2000ppmの範囲にあるも、 NO_2 含有量はこの範囲の外

で広範囲に変動できる。好適な点としては、フィルターに送られるガス中に集積炭素すすや同様な微粒子物の燃焼に効果的な NO_2 が十分にあることである。

好適実施例の場合、ディーゼル排ガスがプラチナ(Pt)その他プラチナ群金属(PGM)を被覆した低圧力降下モノリシック型触媒（例えばセラミックス製ハニカム部材）に送られ、それにより排ガス中の NO は酸素との反応により NO_2 に触媒変換される。このように処理されたガスが次に下手に送られ触媒を設けたワイヤメッシュ微粒子フィルターを通す、この触媒は単に普通のアルミナウオッシュコート(washcoat)で構成するもので良い。これとは別にベース金属触媒を用いても良い。フィルターに高温微粒子燃焼触媒典型的にはランタン、セシウム及びベントシドバナジウム($\text{La}/\text{Cs}/\text{V}_2\text{O}_5$)類よりなる触媒が設けられフィルター上に覆った微粒子物を燃焼する場合特に有用な結果が得られる。触媒作用的に生成されるオキシダントは必ずしも全部が NO_2

である必要はない点即解すべきである。全部又は一部分が N_2O_5 、 N_2O 又はディーゼル排ガス中の NO から調製される等価オキシダントで良い。然し、参照を容易ならしめる上でオキシダントはここでは単に NO_2 と称する。このガスは次の式によりフィルター上のすす微粒子物を燃焼するよう働く。



反応a)とb)の組合せによりディーゼル排ガスからの NO の除去ならびにすす除去に要する NO_2 が得られる点注記されるべきである。

既述の如く、若し燃焼が小量の添加水分(例えばガス全容積に基き0.5%から10%)の含有の下に行われる。水分は NO_2 の一部を HNO_3 に変えるものと置かれ、この HNO_3 も又フィルターからの微粒子物の燃焼や除去を促進するものと思われる。

り構成される。既述の如く、メツシュ又はその若くは微粒子物の捕獲を容易ならしめるアルミナなどの被覆又はバナジウム酸化物若しくは好適には $La/Cs/V_2O_5$ などの高温度燃焼を容易ならしめる被覆が設けられている。然しながら、本発明はワイヤメツシュフィルターの使用に依存するものではなく、セラミツク製壁流動フィルターやセラミツク窓フィルターなどのその他の市販の代りのフィルターを用いても良い。

本発明の好適実施例によると、ディーゼル排ガスが排ガス中の NO 及び O_2 の組合せから NO_2 を生成するため例えば最大60,000の空間速度で触媒的に有効な割合を含有する低圧力降下のプラチナ被覆モノリス型触媒(セラミツク製ハニカム体)にディーゼル排ガスが送られる。この処理したガスは次にアルミナウオツシュコート又はモノリス体の下手に位置する微粒子燃焼触媒好適には $La/Cs/V_2O_5$ を含有する普通のワイヤメツシュディーゼル微粒子フィルターに送られる。フィルターを通過したガスはフィルター上に

本発明は、若し小量の N_2O 及び若しくは HNO_3 がディーゼル微粒子フィルターの前にディーゼル排ガス中に得られるものとすれば、 NO_2 及び若しくは HNO_3 はフィルター炭素質積物内に吸収され、これらは次に燃やされ然らざる場合におけるよりも一段と効果的にかつ低温度で有害の N_2 及び H_2O として除去されるという理論に基づいている。

NO と O_2 から NO_2 を生成する副期の触媒が用いられ本目的のための NO_2 オキシダントを生成する。かかる触媒は自動車排気ガスの触媒による転換に広く用いられている。これには、例えばPt、Pd、Ru、Rh又はその組合せ、プラチナ群金属酸化物例えば RhO_3 及びその類が含まれる。触媒はセラミツク製ハニカム型体などの単体支持体上に被覆するのが好適である。然し、触媒は玉状又は微粒子状の形態で用いても良い。

フィルターは普通の形態及び構造のもので良い。典型的には、ガスの通る適宜金属(例えばステンレス鋼類)の1つ又は複数個のワイヤメツシュよ

附つたすすや同様な炭素質粒子を効果的に燃焼する働きを行う。

NO_2 形成触媒を通じかつフィルターを通過するガスの空間速度はその他作動条件例えば触媒の性質などに従つて広範囲に変化できる。然しながら、一般的には、最大毎時200,000の空間速度が NO_2 の形成に使用でき一方最大毎時100,000の空間速度がフィルターを通じて用いられる。

エンジンの運転中オキシダント生成段階が連続的に機能し若しくはすすがフィルター上の所望の点を越えて溜まるにつれただ周期的に機能するように装置が構成される。若しオキシダント生成段階が単に周期的にだけ運行される場合には NO_2 生成触媒をバイパスするための適切な構成が設けられる。これは、望ましき以上に多くの積炭が形成される場合に好ましい事である。

本発明は図面に示され、各図数字1は普通の構成成分によるセラミツク製ハニカム型モノリス体で、その空穴には例えばPt触媒を担持する

アルミナ ウオツシユコートが塗布される。接続通路2を介してハニカム型モノリス体1から出るガスを受けるための普通の設計になる微粒子フィルター又はトラップ3が接続されている。ガスに接触するフィルター3の表面には上述の如き適当な触媒が保持されている。非金属触媒、特に硫酸又は硫酸塩吸収タイプの触媒が通常この目的に好適である。

使用時、ディーゼル排ガスが入口4から装置内に流入し、ハニカム型モノリス体1で処理され内部のNOからNO₂を触媒反応により生成し、その結果得られる濃度の大きいNO₂含有のガスがフィルター3に送られ次いで放出口5で放出される。フィルター3で、すす又は同様な炭素質微粒子がほぼ250℃から400℃の範囲の温度若しくは必要な場合それ以上の温度で燃焼し、炭素質材料を揮発性のCO及び若しくはCO₂に変える。フィルターは又、装置内に生成するすべてのH₂SO₄又は硫酸塩を捕獲する働きを有効に行う。

に2個の要素部材が備えられた。第1の部材は普通のセラミック製のモノリス体支持の約80 g/in³ P₂O₅含有の触媒であつた。モノリス体コアは25.4 mm (1インチ)の直径、56.642 mm (2.23インチ)の長さで約42,000/HRの空間速度の20 g/in³の硫酸塩を用いた。

第2部材はモノリス体の約25.4 mm (1インチ)下手におかれ、25.4 mm (1インチ)の直径25.4 mm (1インチ)の長さのワイヤメッシュプラグであつた。このように用いたプラグは実物大のプロックに用いられるのと同じステンレス鋼メッシュから製作され、普通のアルミナウオツシユコートで被覆された。これらのプラグには何等の貴金属その他の触媒も適用されなかつた。動力計テストセル内で運転する自動車ディーゼルエンジンの排気系に取付けた特殊取付具内にプラグを配付けてすすがその上に溜つた。

多量のすすが付いたプラグを保持したプラチナモノリス体を含むSCAT流れ反応器が次に流動空素流中で300℃に加熱された。プラグ前

ハニカム型モノリス体1内で処理中のガス中に十分な水蒸気を含むさせ所望量のH₂Oを得、フィルターにおける燃焼を改善することができる。然しながら、水分をハニカム型モノリス体1やガスがフィルター3に流入する前の地点で添加することもできる。

本発明は次の実施例により解説されるもこれらに限定されるものではない。

例1

下記一連の実験は、ディーゼル微粒子トラップ上に溜つたすすの低温(<400℃)ガス相酸化に及ぼす各種ガスの効果を確定するため行われた。先行テストの示す所によると、酸素だけでは400℃以下の温度では効果的でなかつた。

テストは実験室用流動反応器(SCAT-合成触媒活動テスト)装置を用いて行われた。この装置は純粋成分圧縮ガスを用い、合成排ガスを混合するのに用いられ、小型の実験用触媒サンプルに適す前後でガス混合物を分析できる。

これらの実験に対し、SCAT流動反応器装置

の差圧(水柱インチ単位で測られる)がプラグ上のすす積りの大きさとして用いられ、この差圧(時間当たりH₂Oのインチ単位)の減少率が捕獲微粒子の燃焼率のインジケータとして用いられた。

次に、多数の組合せガスが流れ反応器に導入され圧力降下減少率が測られた。それぞれのガス(下に示す)の濃度はこの一連のテスト中一定に保たれた。

酸素	12%
水	4.5%
一酸化炭素	200 ppm
酸化窒素	400 ppm
亜硫酸ガス	50 ppm
窒素	残

3通りのテストが行われそれぞれSCAT実験番号6797、6802及び6803と測定された。このテストの結果は表1、表2及び表3に示されている。

表 1

テスト 番号	窒素N ₂ 残	酸化窒素NO 400 ppm	酸素O ₂ 12%	水H ₂ O 4.5%	SO ₂ 50 ppm	酸化ガス CO 200ppm	水 H ₂ O 率	
							開始時	終了時
1	X						94	0
2	X	X					93	10
3	X	X	X				87	32
4	X	X					77	0
5	X	X	X				75	30
6	X	X	X	X			68	64
7	X	X	X				59	28
8	X	X					53	4
9	X	X		X			51	0
10	X	X	X	X			34	0
11	X	X	X	X	X		35	16
12	X	X	X	X			31	16
13	X	X					29	0
14	X	X			X		28	0
15	X	X		X	X		28	0
16	X	X		X	X		29	2
17	X	X	X	X	X		27	5
18	X	X		X	X	X	27	17

表 3

テスト 番号	窒素N ₂ 残	酸化窒素NO 400 ppm	酸素O ₂ 12%	水H ₂ O 4.5%	SO ₂ 50 ppm	酸化ガス CO 200ppm		水 H ₂ O 率	
								開始時	終了時
1	X	X						72	0
2	X	X						69	0
3	X	X						69	24
4	X	X	X					58	49
5	X	X	X	X		X		46	30
6	X	X	X	X				35	20
7	X	X	X	X				32	0
8	X	X	X	X				31	11

表 2

テスト 番号	窒素N ₂ 残	酸化窒素NO 400 ppm	酸素O ₂ 12%	水H ₂ O 4.5%	SO ₂ 50 ppm	酸化ガス CO 200ppm		水 H ₂ O 率	
								開始時	終了時
1	X							79	0
2	X							79	4
3	X		X					76	4
4	X		X	X				74	4
5	X			X				78	0
6	X			X				78	0
7	X		X	X				69	53
8	X		X	X				60	51
9	X							48	4
10	X		X					43	0

上記表1、2及び3の右から2番目の列に示せるフィルター前後の差圧はフィルターを横切る開始時圧力降下を表わす。表1～3の「率」という標題の右側列は指示ガスの使用に起因する圧力降下の減少を示す。この列に示す減少値が大きければ大きい程、使用ガスの燃焼効果が大きくなる。

上記テストで得られる結果に基づいて次の結論を引き出すことができる。

1. 酸素のみでは300℃で相当な率で捕集微粒子を酸化することができない。
2. 酸化酸素と酸素との組合せはPを触媒通過の際、300℃における効率的微粒子オキシダントであるガス相オキシダント（恐らくNO₂）を生成する。
3. 水分の添加（NO₂及びO₂と共に）により圧力降下減少率が実質上増加する。
4. 圧力変化率により示される微粒子の燃焼率は微粒子捕集が減少するにつれ減少する。

例 2

例1を次の変更を伴って繰返した。

1. 純粋 NO_2 をガス中に導入した。
 2. 2つの交互に用いられる供給源の1つから酸素を得た。
イ. 約0.3%水分を含有する標準プラントの圧縮空気又は
ロ. 3ppm未満の水分を含有する市販の且縮ガスシリンダからのゼログレードの空気
 3. ディーゼルすすの潤った非触媒のプラグのみが用いられた。即ち例1に用いたプラチナモノリス体の触媒は本例のテストの2つ(7169と7174と示される)に用いられなかった。1つの実験(7176)が微粒子フィルターの上に設けたPtモノリス体により行われ、ガス流に NO_2 ではなく NO を用いた。
- 3通りのテストが行われそれぞれSCAT実施番号7169、7174及び7176と指定されている。このテストの結果は表4、表5及び表6に与えられている。差圧の減少率は第1のテスト(7169)における NO_2 に対する酸素(プラント空気)の添加により増加された。

これは水分が NO_2 ・すす反応における重要な役割を演じた事を示す。

第2のテストは装置系への水分の導入を遅らせるよう構成した。第2連のテストで潤った低圧 H_2O 330.2mm(13インチ)の低率に比較して第1連のテストにおける NO_2 のみの反応に対し観察される高率[914mm(36インチ) H_2O /時]は第1連のテスト中の装置内の残留水により引き起こされたものと考えられる。Ptモノリス体が用いられ NO 及び酸素の反応により NO_2 を生じた第3連のテストにおいて水分の効果が確認され、反応は酸素送り流の水分含有により促進される。

表 4

SCAT実施番号7169					
テスト番号	酸素 N_2	二酸化窒素 NO_2 400ppm	酸化窒素 NO 400ppm	酸素 O_2 12%	水 H_2O 4.5%
1	X			X	
2	X				
3	X				
4	X			X	X
5	X			X	
6	X				
7	X	X		X	
8	X	X	X	X	
					0 0 0 0 32 40 8

表 5

SCAT実施番号7174					
テスト番号	酸素 N_2	二酸化窒素 NO_2 400ppm	酸素 O_2 12%	酸化窒素 NO 400ppm	水 H_2O 4.5%
1	X	X			
2	X	X	X		
3	X	X	X	X	
4	X	X	X	X	
5	X	X		X	
6	X	X	X	X	
7	X	X	X	X	X
8	X	X	X	X	X
9	X	X	X	X	
10	X	X	X	X	
					13 32 19 5 10 50 60 23 75 24

テスト 番号	還元剤 N ₂	還元剤 NO	還元剤 H ₂ O	還元剤 H ₂ O	還元剤 H ₂ O	還元剤 H ₂ O	還元剤 H ₂ O
1	X	X	X	X	X	X	12
2	X	X	X	X	X	X	24
3	X	X	X	X	X	X	42

テストを行つた2つの装置のディーゼル フィルター構成部品は同じ型のものであつた。それぞれいかなる種類の触媒も作らずアルミナ ウォッシュコートだけを被覆せる6個の標準ワイヤメッシュブロックより構成した。第1装置は非触媒作用によるトラップだけであつた。第2装置は、それぞれ約2グラムのプラチナを含有した3個の737、415立方センチ(45立方インチ)のセラミック製モノリス体ブロックを有する触媒コンバータを前に設けた同型の非触媒作用によるトラップから構成された。

これらの装置は動力計テストセル室内に取付けた2.5リットルのプジョー(Peugeot)のディーゼルエンジンでテストされた。エンジン速度を一定に保ちエンジン負荷を削して次第に排ガス温度を上げる(4℃/分)ことにより標準の平衡テストを実施した。フィルターを横切る差圧はX-Yレコーダを用いてトラップ入口温度の関数として記録された。

2つの平衡テストの結果が第2図及び第3図に

特開平1-318715 (7)

上記結果から得られる結論には下記が含まれる。

1. NO₂のみでは圧力降下の顕著な減少を起すのに必ずしも十分ではない。
2. 水分及び二酸化窒素は相作つて急速な圧力降下を起す。
3. 酸化窒素(NO)はNO₂/H₂O/すす反応を禁止する。

例 3

本例に述べるテストの目的とする所は、非触媒作用のディーゼル フィルターの上流側のセラミック製モノリス体上に支持されたプラチナ触媒が非触媒作用の微粒子フィルターの平衡温度を若しく下げることができる。

ディーゼル微粒子燃焼に対する平衡温度は固定エンジンテスト方法に因連して圧力差が増加を止める温度として定義される。即ち、微粒子燃化率がフィルター装置上の微粒子集積に釣合う。平衡温度以下では圧力降下はフィルターにわたり増加し、平衡温度以上では圧力降下は微粒子の燃焼につれ減少する。

示されている。図示の如く、トラップのみ(第2図)では410℃の平衡温度が得られ、これに反してプラチナモノリス体とトラップの組合せ装置(第3図)の場合275℃の平衡温度が得られた。これらのテストにより、本例に企てるディーゼル微粒子フィルターからの触媒の分離の可能性が示される。このテストは又、SCAT結果を立証し、更に本発明がディーゼル排気環境中で機能約である点を示している。この装置は更に、フィルター媒体の表面上に触媒(貴金属や半金属その他)を導入することにより改良される。

例 4

例3がフィルターを次の如く交換した点を除き繰返された。

- a. Pt触媒作用によるフィルターの上流側にPtモノリス体触媒を使用しなかつた。
- b. アルミナ被覆フィルターの上流側にPtモノリス体触媒が使用された。
- c. La/Cs/V₂O₅被覆フィルターの上流側にPtモノリス体触媒が使用された。

次に、エンジンが一連の恒常テストにかけられ、フィルターを換切る圧力降下の増減率が各種のフィルター入口温度で認められ次の結果を得た。

圧力変動率(時間当たり水柱)			
フィルター入口 温度	装置 a)	装置 b)	装置 c)
225	+30	+10	+8
275	+14	+5	+10
300	-6	-7	+1
400	-15	-5	-9
450	-10	+3	-20

更に、3つの装置に対する450℃で測定せる平衡温度及び H_2SO_4 放出は次の結果である。

装置	平衡温度℃	H_2SO_4 g/28317 cm ³ (ft ³)
a	270℃	4.6
b	245℃	1.3
c	280℃	2.8

この結果によれば、卑金属触媒作用による微粒子フィルターの上述側に NO_2 生成のためのPt

るなど他の方法でフィルターに HNO_3 を送ることも可能である。

本発明におけるその他修正も意図される。例えば、ディーゼルすす除去のための NO のディーゼル排気を NO_2 に触媒作用により変換させる代りとしてディーゼル NO_2 を作るため所要のディーゼルすす燃焼温度に近い温度で分解する金属硝酸塩を使用することも可能である。この目的にあげられる代表的硝酸塩には硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ビスマス、硝酸鉛がある。ディーゼルすすを効率的に酸化するよう300℃付近の温度で NO_2 を供給するため最大約470℃の温度で分解する金属硝酸塩の使用が可能であるものと思われる。

上記より、本発明はその好適実施例において、ディーゼル微粒子が捕獲されているフィルターに向かって下流方向に運ばれるオキシダント NO_2 を触媒生成し、そこでオキシダントが微粒子を攻撃しこれを燃焼しそれによりフィルター前後における圧力降下を下げるオキシダントの触媒生成を

触媒作用によるモノリス体の組合せにより、a) 低平衡温度とb) 低温におけるフィルター前後の低率の圧力増加及び高温における高率の圧力減少ならびにc) Pt触媒作用によるフィルターで得られるレベル以下の硫酸放出の減少の優れた組合効果が得られる。

既述の如く、水分存在のためその水分がガスに添加されたり使用条件下におけるその固有存在により排ガス中に HNO_3 が生成されるものと信じられている。活性炭素の製造において、硝酸が炭素の酸化及び燃焼に一般に用いられ、触媒作用的に生成した NO_2 及び水蒸気の関における反応によりフィルターの前の排ガス中に形成される HNO_3 が本例の組合周様に働きフィルター上に堆まつた炭素すすや同様な微粒子の燃焼及び除去を促進する。

本発明は HNO_3 生成のため触媒作用により生成する NO_2 の利用を意図するも、更に他の変更例としてフィルター内に対する若しくはフィルターに連する前の排ガス内への硝酸の調節注入によ

構成する以て図される。又、フィルターは硫酸塩放出を低減するよう発生するすべての硫酸塩に対するトラップの役割も果たす。フィルターには300℃以上における燃焼を促進するための高温触媒が含まれる。代りの実施例として、フィルターに、オキシダントを微粒子と共に本来の場所に触媒生成せしめる触媒を設けても良い。然し、 NO_2 生成触媒はフィルターの上流に位置せしめディーゼル微粒子による NO_2 生成触媒の封鎖を最小限におさえるのが望ましい。

以上より判るように、本発明は多くの利点を有し、特にディーゼル排ガス装置系におけるフィルターから低温で炭素質粒子を効果的に除去させる可能性を有している。然しながら、もう1つの利点として、本工程により排ガスからの有効な NO 除去が可能である点があげられる。微粒子付着を削やすことなくディーゼル排ガス中の NO 含有量を効果的に下げるのは従来可能とは考えられなかつた。本発明はガス中の NO 含有量とフィルター上の炭素付着量の両方を下げるための装置を

提供する。

第4図には、本方法により一酸化炭素及び炭化水素の放出低減ならびに微粒子及び窒素酸化物NOの両方の除去が提供される点がグラフ式に示されている。この第4図に示す結果はカミン(Cummin)製L10強力ディーゼルエンジンをを用いLa/Cs/V₂O₅ワイヤメッシュトラップを従えたPt触媒作用の金属モノリス体で得られた。テスト装置の仕様データは次の如くであつた。

エンジン容量 10L

モノリス容積 38g Pt含有の13.52L
(825 cu. in.)

トラップ容積 49個の球状ワイヤメッシュ
ブロック114.3mm (4 1/2")
の外径、63.5mm (2 1/2")
の内径、76.2mm (3")の長さ

これらの結果は、耐燃な装置なるもPtモノリス体を省き35%のRh/Pt触媒作用によるトラップを設けた装置で得られたものと比較を行った。

ンは殆ど硫酸塩を生成していなかつた。モノリス体の後で硫酸塩含有量は僅かに増加せるもトラップの後では硫酸塩のレベルはより低くなつた。排気温度を450℃に上げると、エンジン硫酸塩は僅かに増え、モノリス体上におけるきわめて強い硫酸塩の増加が見られたが再びトラップ以降の硫酸塩レベルが低減した。この状態においてトラップは再生成を開始していた。

エンジン排気を300℃(再生成温度以上)に設定した後、モノリス体後より少ないトラップ後の硫酸塩放出を伴つた同じパターンの結果が見られた。エンジン排気は次に450℃に増やされトラップが完全に浄化された。この場合、トラップ以降の放出量は恐らくトラップ硫酸塩除去能力の飽和のためモノリス体以降における放出量より若干高かつた。これとは別に、トラップ上の微粒子と硫酸塩の除去又はSO₂への転換を起こす硫酸塩との間に反応が行われる可能性があり、トラップが完全に清浄な状態に達した場合、微粒子は全く硫酸塩とは接触せずに保たれる。

本発明の装置により、ほぼ同じNO除去レベルを伴つた低いCO、HC及び微粒子の除去が示された。

第4図に示す結果は過度テストベッド上で強力エンジンのための連邦テスト方法にわたり得られた。

モノリス体自体にまたがるNO→NO₂生成を介して若干の微粒子除去が発生する点認められる。然しながら、モノリス体の後に微粒子フィルター又はトラップを使用することにより滞留時間が増大し従つて効率の向上が得られる。

第5図には、硫酸放出を低減するトラップの効果はグラフ式に示されている。この結果は、排ガスをPtモノリス体及びLa/Cs/V₂O₅ワイヤメッシュ上で連続的に225℃、450℃、300℃で更に再び450℃で測定して処理して得られた。実験は第3例の如く排気温度を上記のそれぞれに保持してブジョエンジン上で行われた。225℃で、トラップは平衡温度以下であつて微粒子を堆積しつつあつた。この低温度ではエンジ

各種の修正が本発明において実施できる。従つて本発明の範囲は本文冒頭の特許請求の範囲に定義されている。

4. 図面の簡単な説明

第1図はハニカム型モノリス体と微粒子フィルター(トラップ)よりなる本発明のディーゼル排ガスの微粒子除去装置を示す一部断面の斜視概略図、

第2図はトラップのみによる除去装置の平衡テストの結果を示すグラフ線図、

第3図はプラチナモノリス体プラストラップの除去装置の平衡テストの結果を示すグラフ線図、

第4図は放出装置の型式による微粒子及びNOの除去率及びCOと未燃ガスの放出低減を示す棒グラフ図、

第5図は硫酸H₂SO₄放出低減におけるトラップの効果を示す棒グラフ図である。

1…ハニカム型モノリス体のコンバータ、2…脱酸通路、3…微粒子フィルター又はトラップ、

4 … 入口、5 … 放出口。

代理人 淺 村 路

Fig. 1.

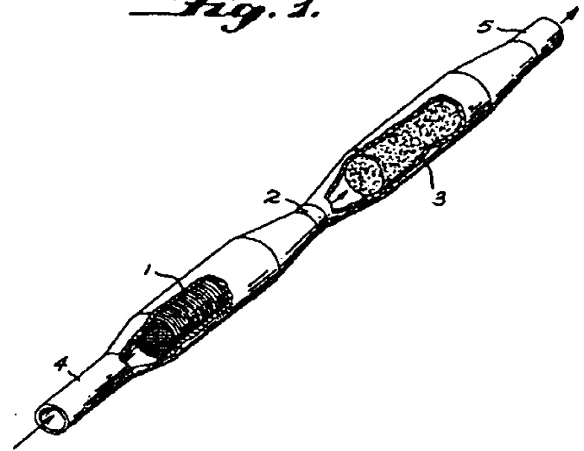


Fig. 2.

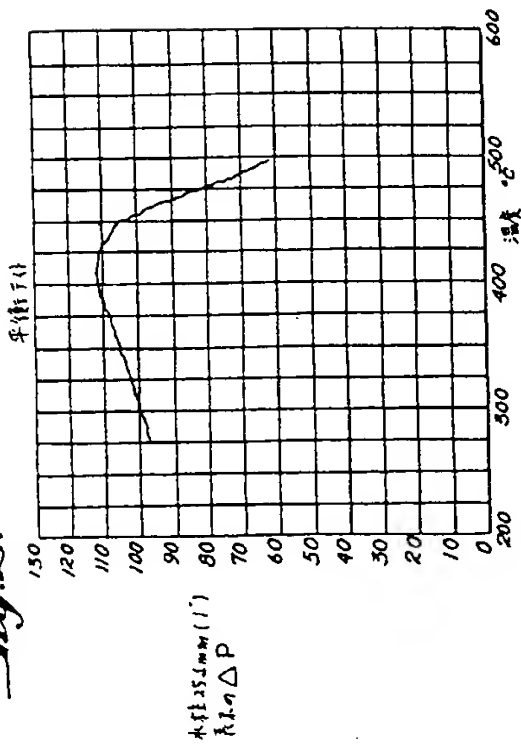


Fig. 3.

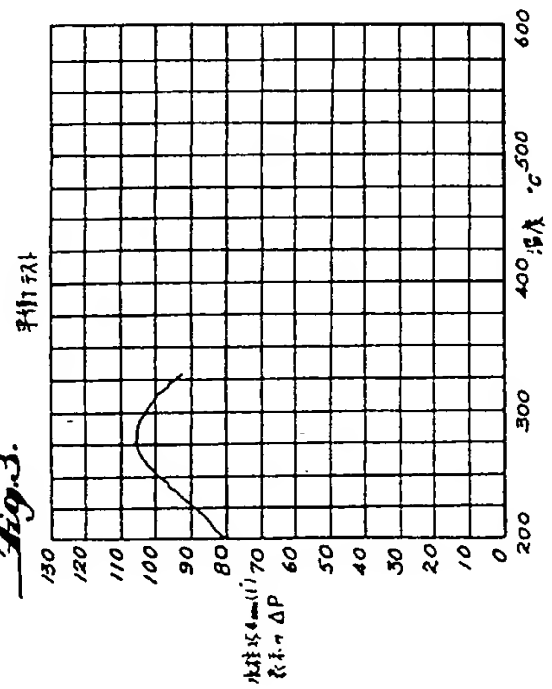


Fig. 5.

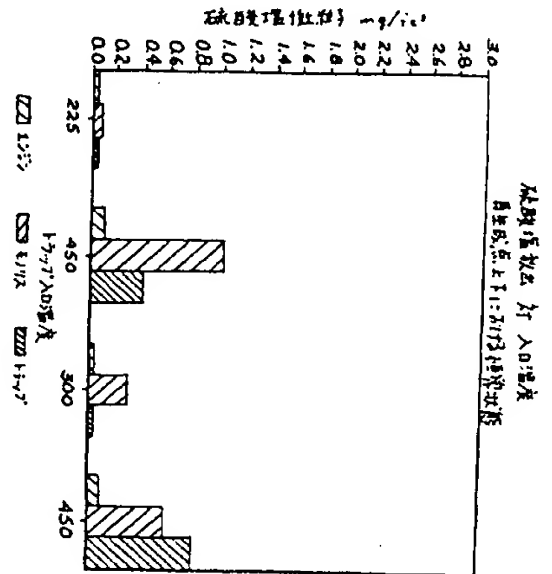


Fig. 4.

